

JP 54-23664

[Title of the Invention] Process for electrolytically coloring an aluminum or aluminum alloy

[Scope of Claim]

[Claim 1] A process for electrolytically coloring an aluminum or aluminum alloy, characterized in that, before an aluminum or aluminum alloy which has been anodized is subjected to electrolysis by use of an alternating current in electrolytic alternating-current coloring bath, the anodized aluminum or aluminum alloy is made to be an anode and a counter electrode thereof is made to be a cathode in the above-described bath, and a direct current or a current similar thereto is applied between the both electrodes, whereby improving throwing power thereof at the time of electrolysis by use of an alternating current.

#### Example 1

By using a conventional method, an aluminum extruded shape A-6063 (with a length of 150 mm, a width of 70 mm, and a thickness of 1.3 mm) which had been degreased, etched, and desmutted was immersed in an aqueous solution of 17.5 W/V% sulfuric acid to be made an anode. Then, an aluminum cathode was provided as the counter electrode. A direct current with a voltage of 15 V and a current density of  $1.2 \text{ A/dm}^2$  was made to flow between the anode and the cathode for 35 minutes. On the surface thereof, an anodic oxidation

film with a thickness of about 12 microns was formed. This was rinsed for 12 hours in flowing water. Thereafter, a vessel with a length of 300 mm, a width of 100 mm, and a height of 150 mm, was used in an apparatus provided with one counter electrode and having a distance of 250 mm between the electrodes. This was filled with a solution of the composition described below which was made to be an electrolytic solution having a temperature of 20°C. The above-described anodized specimen was immersed in this solution. First, the anodic oxidation film side was made to be an anode and a direct current was made to flow at a voltage of 18.5 V for 20 seconds between the anode and the carbon cathode which was the counter electrode. Subsequently, the specimen was subjected to electrolysis by use of an alternating current at 12.5 V for 6 minutes. The aluminum extruded shape was uniformly colored bronze on both of its surface facing the counter electrode and its outer surface directed away from the counter electrode.

Nickel sulfate (hexahydrate)	30 g/l
Magnesium sulfate (heptahydrate)	10 g/l
Ammonium sulfate	35 g/l
Ammonium thiosulfate	1.0 g/l
Boric acid	10 g/l
DL-malic acid	1.0 g/l
pH	5.6

The above-described colored film was subjected to sealing

treatment for 30 minutes under a vapor pressure of 5 Kg/cm<sup>2</sup>. Thereafter, when a 3000-hour accelerated weathering test of the finished specimen by means of a weatherometer was conducted, no abnormality was observed at all. Also, no change in color was observed when the specimen was heated to a temperature of 200°C for 2 hours. In addition, the specimen remained intact when subjected to a 16-hour CASS (copper-accelerated acetic acid salt spray) test. It has thus been confirmed that the aluminum or aluminum alloy colored by the process of this invention will sufficiently withstand outdoor use as a sheathing member.

#### Example 2

By using the same method as in Example 1, the aluminum extruded shape A-6063 (with a length of 150 mm, a width of 70 mm, and a thickness of 1.3 mm) was anodized. On the surface thereof, the anodic oxidation film with a thickness of about 12 microns was formed. This was rinsed for 6 hours in flowing water. Thereafter, the apparatus similar to that in Example 1 was filled with a solution of the composition described below which was made to be an electrolytic solution having a temperature of 30°C. The above-described anodized specimen was immersed in this solution. First, the anodic oxidation film side was made to be an anode and a current produced by full-wave single-phase rectification was made to flow at a voltage of 26 V for 10 seconds between the anode and the carbon cathode which was the counter electrode. Subsequently, the

specimen was subjected to electrolysis by use of an alternating current at 16 V for 5 minutes. The specimen was uniformly colored slightly reddish gray on both of its surfaces similarly to Example 1.

Nickel sulfate (hexahydrate)	30 g/l
Magnesium sulfate (heptahydrate)	10 g/l
Ammonium sulfate	35 g/l
Boric acid	10 g/l
pH	5.6

The pores in the thus produced colored film on the specimen were sealed in the same manner as in Example 1. The finished specimen exhibited the similar results as those of Example 1 when subjected to the 3000-hour accelerated weathering test by means of a weatherometer, the 2-hour heating test at the temperature of 200°C, and a CASS test.

### Example 3

By using the same method as in Example 1, the aluminum extruded shape A-6063 (with a length of 150 mm, a width of 70 mm, and a thickness of 1.3 mm) was anodized. On the surface thereof, the anodic oxidation film with a thickness of about 12 microns was formed. This was rinsed for 12 hours in flowing water. Thereafter, the apparatus similar to that in Example 1 was filled with a solution of the composition described below which was made to be an electrolytic solution having a temperature of 20°C. The above-

described anodized specimen was immersed in this solution. First, the anodic oxidation film side was made to be an anode and a direct current was made to flow at a voltage of 25 V for 20 seconds between the anode and a stainless steel sheet which was the counter electrode. Subsequently, the specimen was subjected to electrolysis by use of an alternating current at 18 V for 5 minutes. The specimen was uniformly colored bronze on both of its surfaces similarly to Example 1.

Nickel sulfate (hexahydrate)	30 g/l
Magnesium sulfate (heptahydrate)	10 g/l
Ammonium sulfate	35 g/l
Ammonium thiosulfate	1.0 g/l
Boric acid	10 g/l
Maleic acid	0.5 g/l
pH	5.6

The pores in the thus produced colored film on the specimen were sealed in the same manner as in Example 1. The finished specimen exhibited the similar results as those of Example 1 when subjected to the 3000-hour accelerated weathering test by means of a weatherometer, the 2-hour heating test at the temperature of 200°C, and a CASS test.

#### Example 4

When the strongly reducing compounds listed in Table 1 shown below were used instead of 1.0 g/l of ammonium thiosulfate in the

method of Example 3, the similar results to those of Example 3 were obtained.

Table 1

Example	Strongly Reducing Compound	Concentration	pH
10	Thioglycolic acid	1.5 g/l	4.5
11	Ammonium thioglycolate	1.5 g/l	5.6
12	Ammonium sulfite	2.0 g/l	5.6
13	Ammonium hydrogen sulfite	1.0 g/l	5.6

## ⑫特許公報(B2)

昭54-23664

⑤Int.Cl.<sup>2</sup>  
C 25 D 11/22  
C 25 D 11/20

識別記号 ⑤日本分類  
12 A 49

庁内整理番号 ②④公告 昭和54年(1979)8月15日  
6554-4K  
6554-4K  
発明の数 1

(全4頁)

1

④アルミニウムまたはアルミニウム合金の電解着色法

①特 願 昭50-26519  
②出 願 昭50(1975)3月6日  
公 開 昭51-101740  
④昭51(1976)9月8日

⑦発 明 者 長谷川睦男  
魚津市文化町3の20  
同 相川和夫  
富山市水橋大正町2の8  
同 林新二  
富山市宮条149

⑦出 願 人 吉田工業株式会社  
東京都千代田区神田和泉町1

⑦代 理 人 弁理士 米原正章 外1名

## ⑤特許請求の範囲

1 陽極酸化処理を施したアルミニウムまたはアルミニウム合金を交流着色電解浴中で交流電解する前に、同浴中で該陽極酸化処理アルミニウムまたはアルミニウム合金を陽極とし、対極を陰極とし、両極間に直流またはそれに類似する電流を印加することにより交流電解時の付廻り性を向上させることを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金の電解着色法。

## 発明の詳細な説明

本発明は、アルミニウムまたはアルミニウム合金の電解着色法に関するものである。詳しく述べると、アルミニウムまたはアルミニウム合金に陽極酸化処理を施して生成した未封孔の皮膜を、金属塩を溶解した電解液中で交流電解して、酸化皮膜中に電解液中の金属塩の金属または金属酸化物を折出させてアルミニウムまたはアルミニウム合金を着色する方法において、着色の均一化を計るために、交流電解前に、同電解液中で陽極酸化されたアルミニウムまたはアルミニウム合金を陽極

2

とし対極との間に直流またはそれに類似する電流を印加することにより交流電解時の付廻り性を向上させた改良方法に関するものである。

従来、アルミニウムまたはアルミニウム合金を陽極酸化処理により酸化皮膜を生成させ、それをニッケル塩などのような金属塩を含有する電解液中で交流電解(特公昭38-1715号公報)または直流電解することにより金属または金属酸化物の皮膜孔内への折出により着色する方法は、二浴電解法としてすでに知られ、えられる着色皮膜は耐候性において比較的に優れているので広く使用されている。しかしながら、このような従来の交流電解法においては、付廻り性が不十分であるため、複雑な形状の形材を処理する場合に、窪み部と突出部において着色むらが生じるという欠点があり、これが生産上の難点となっていた。また、一次電解液中での通電終了後の放置時間や、一次電解後の水洗、とくにPHの低い水洗槽における水洗の時間経過とともに付廻り性の低下が著しいという欠点があつた。

本発明者らは、前記のような従来法の諸欠点を改善しようと鋭意研究の結果、交流電解前に、同一電解液中で陽極酸化処理アルミニウムまたはアルミニウム合金を陽極として直流電解を行なうことにより交流電解時の付廻り性が向上することを見出し、本発明方法を完成したものである。すなわち、本発明によるアルミニウムまたはアルミニウム合金の電解着色法は、陽極酸化を施したアルミニウムまたはアルミニウム合金を交流電解浴中で交流電解する前に、同浴中で該陽極酸化処理アルミニウムまたはアルミニウム合金を陽極とし、対極を陰極とし、両極間に直流またはそれに類似する電流を印加することにより交流電解時の付廻り性を向上させることにより行なわれる。

本発明方法をさらに詳しく述べると、つぎのとおりである。まず、陽極酸化処理を施したアルミニウムまたはアルミニウム合金を交流電解浴中に

3

浸漬してこれを陽極とし、一方、対極を陰極として、この浴中で両極間に直流またはそれに類似する電流、たとえば、単相全波、三相継続波など（以下、単に直流と総称する。）を通電する。この際の電圧は10～50Vであり、好ましくは15～30Vであり、5分以内、好ましくは5～60秒間通電される。ついで、同一組成の交流電解浴中で交流通電を行なう。交流電圧は5～50V、好ましくは10～30Vである。

以上述べたように、本発明によれば、交流通電前に、陽極酸化処理を施したアルミニウムまたはアルミニウム合金を陽極として対極との間に直流電流を印加することにより、たとえ、長時間水洗したものであつても、その付廻り性は極めて良好となるのである。また、ついで行なわれる交流電解電圧に比べて高電圧、かつ、長時間の直流またはそれに類似する電流を印加すると、つぎの交流通電時間が長くても着色進行度が極めて遅くなることが確認された。一般に、交流電解着色においては、電流の流れやすい個所が濃く着色し、一方流れにくい個所が淡くなることは知られている。したがつて、左右上下の端部や形状の複雑な形材においては、窪み部より突起部が濃くなるのが現状である。このため、生産においては左右上下の端部の色むら解消のため、対極に微妙なマスキングの調整を行なつていた。しかるに、本発明方法によれば、直流電流を予め印加すれば、電流の多く流れる個所には、つぎの交流電解時に着色しにくくなり、流れにくい個所は、それほど着色しにくくなることはない。本発明の着眼点はここにある。すなわち、適当な量の直流電流を前もつて印加すれば、それがマスキングの働きをして、つぎの交流電解時には電流の流れやすい端部や突起部などと、流れにくい中央部や窪み部などを均一に着色させることが可能となり、その結果、着色むらは完全に解消されるのである。

本発明において電解液中に使用される金属塩としては種々のものがあるが、一例をあげると、ニッケル、コバルト、クロム、銅、マグネシウム、鉄、カドニウム、チタン、マンガン、モリブデン、カルシウム、バナジウム、錫、鉛、亜鉛などのように金属の硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、塩酸塩、クロム酸塩などの無機酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩、酒石酸などの有機酸塩などがあるが、着色進行度

4

を増大させるためには、これらのうちから3種以上の金属塩または2種以上の金属塩と強還元性化合物との混合物を含有する電解液が使用される。これにより融通性が増大する。これらの金属塩の濃度は、合計量で5～500g/l、好ましくは10～250g/lである。

本発明において使用される強還元性化合物としては、たとえば、亜二チオン酸ナトリウム、亜二チオン酸亜鉛などの亜二チオン酸塩、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸鉄などのチオ硫酸塩、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウムなどの亜硫酸水素塩、亜硫酸、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウムなどの亜硫酸塩、チオグリコール酸、チオグリコール酸アンモニウム、チオグリコール酸ナトリウム、チオグリコール酸カリウム、チオグリコール酸リチウムなどのチオグリコール酸塩がある。これらは、0.05～10g/l好ましくは0.5～3g/lの濃度で使用される。

また、上記電解液には、通常、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、ホウ酸、チオン酸、クロム酸などのような無機酸またはシュウ酸、酢酸、プロピオン酸、ギ酸、酒石酸、リンゴ酸などのような有機酸、あるいはそれらのアンモニウム塩、アミノ塩またはイミノ塩の少なくとも1種が添加される。その添加濃度は5～250g/lである。

また、交流着色電解において、初期印加電圧よりも低い電圧に変動して電解を行なうことにより付廻り性はさらに向上する。そして、その低下変動させるべき電圧差は好ましくは1～10Vであり、また、変動させるべき時期は、通常通電後2分以内、好ましくは5～60秒間である。

本発明方法により着色されるアルミニウムまたはアルミニウム合金とは、純アルミニウムまたは純アルミニウムにケイ素、マグネシウム、銅、ニッケル、亜鉛、クロム、鉛、ビスマス、鉄、チタン、マンガンなどの金属を1種または2種以上含む合金である。これらは、その表面を常法により脱脂洗浄したのち、これを陽極とし、一方、対極として設けた陰極との間に、硫酸、シュウ酸、スルファミン酸などのように酸性電解液中で通電して陽極酸化皮膜処理を施したものである。

以上述べたような方法で電解着色された皮膜は、

5

必要により、沸とう水、薬品封孔または加圧水蒸気など公知の手段により封孔処理が施される。また、この封孔処理を施したのち、あるいは封孔処理を施すことなく、必要によりさらに樹脂塗料による浸漬塗装または電着塗装を行なつて表面保護を行つてもよい。

つぎに、実施例をあげて本発明方法をさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

常法により脱脂、エッチング、スマット除去されたアルミニウム押出型材 A-6063S (長さ 150mm、幅 70mm、厚さ 1.3mm) を 17.5 W/V % 硫酸水溶液中に浸漬して陽極とし、対極として設けられたアルミニウム陰極との間に 15 V の直流電流を電流密度 1.2 A/dm<sup>2</sup> で 35 分間通電して、その表面に約 12 ミクロンの陽極酸化皮膜を形成させた。これを流水中で 12 時間水洗したのち、長さ 300mm、幅 100mm、長さ 150mm の容器を用い、対極を 1 個とし、極間距離を 250mm とした装置に、下記の組成の液を入れ、液温 20℃ とした電解液中に浸漬した。まず、陽極酸化皮膜側を陽極とし、対極のカーボン陰極との間に、直流電流を 18.5 V の電圧で 20 秒間通電し、ついで、12.5 V の電圧で 6 分間交流電解を行なつたところ、アルミニウム押出型材の対極面と非対極面ともにむらのない均一なブロンズ色の着色をえた。

硫酸ニッケル (6 水化物)	30 g/l
硫酸マグネシウム (7 水化物)	10 g/l
硫酸アンモニウム	35 g/l
チオ硫酸アンモニウム	1.0 g/l
ホウ酸	10 g/l
DL-リンゴ酸	1.0 g/l
pH	5.6

上記着色皮膜を 5 Kg/cm<sup>2</sup> の圧力水蒸気で 30 分間封孔処理したのち、ウェザーメータにより 3.000 時間の促進耐候性試験を行なつたところ、まったく異常は認められず、200℃ における 2 時間の加熱試験においても着色に変化はなかつた。また、キヤス試験において 16 時間で異常なく、外装材としての性能を十分に有することを確認した。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様の方法でアルミニウム押出型材

6

A-6063S (長さ 150mm、幅 70mm、厚さ 1.3mm) を陽極酸化して、その表面に約 12 ミクロンの陽極酸化皮膜を形成させた。これを流水中で 6 時間水洗したのち、実施例 1 と同様の装置に下記の組成の液を入れ、液温 30℃ とした電解液中に浸漬した。まず、陽極酸化皮膜側を陽極とし、対極のカーボン陰極との間に単相全波電流を 26V の電圧で 10 秒間通電し、ついで、16 V の電圧で 5 分間交流電解を行なつたところ、実施例 1 と同様にむらのない均一なやや赤味のあるグレー色の着色をえた。

硫酸ニッケル (6 水化物)	30 g/l
硫酸マグネシウム (7 水化物)	10 g/l
硫酸アンモニウム	35 g/l
ホウ酸	10 g/l
pH	5.6

上記着色皮膜を実施例 1 と同様に封孔処理したものは、ウェザーメータによる 3.000 時間の促進耐候試験、200℃ における 2 時間の加熱試験およびキヤス試験において実施例 1 のものと同様の結果を示した。

#### 実施例 3

実施例 1 と同様の方法でアルミニウム押出型材 A-6063S (長さ 150mm、幅 70mm、厚さ 1.3mm) を陽極酸化して、その表面に約 12 ミクロンの陽極酸化皮膜を形成させた。これを流水中で 12 時間水洗したのち、実施例 1 と同様の装置に下記の組成の液を入れ、液温 20℃ とした電解液中に浸漬した。まず、陽極酸化皮膜側を陽極とし、対極のステンレススチール板との間に直流電流を 25 V の電圧で 20 秒間通電し、ついで、18 V の電圧で 5 分間交流電解を行なつたところ、実施例 1 と同様にむらのない均一ブロンズ色の着色をえた。

硫酸ニッケル (6 水化物)	30 g/l
硫酸マグネシウム (7 水化物)	10 g/l
硫酸アンモニウム	35 g/l
チオ硫酸アンモニウム	1.0 g/l
ホウ酸	10 g/l
マレイン酸	0.5 g/l
pH	5.6

上記着色皮膜を実施例 1 と同様に封孔処理したものは、ウェザーメータによる 3.000 時間の促進耐候試験、200℃ における 2 時間の加熱試験

7

およびキヤス試験において実施例1のものと同様の結果を示した。

#### 実施例 4

実施例3の方法において、チオ硫酸アンモニウム 1.0 g/l の代わりに下記第1表に記載した強還元性化合物を使用したところ、実施例3と同様な結果がえられた。

第 1 表

実施例	強還元性化合物	添加量	p H
1 0	チオグリコール酸	1.5 g/l	4.5
1 1	チオグリコール酸 アンモニウム	1.5 g/l	5.6
1 2	亜硫酸アンモニウム	2.0 g/l	5.6
1 3	亜硫酸水素アンモニウム	1.0 g/l	5.6

#### 実施例 5

実施例1と同様の方法でアルミニウム押出型材 A-6063S (長さ150mm、幅70mm、厚さ1.3mm) を陽極酸化処理して、その表面に約12ミクロンの陽極酸化皮膜を形成させた。これを流水中で12時間水洗したのち、長さ300mm、幅100mm、高さ150mmの容器を用い、対極を1個とし、極間距離を250mmにし、これに前記被処理材(陽極酸化処理アルミニウム押出型材)は2枚を1cm間隔に対極にたいして配置した装置に下記の組成の液を入れ、液温20℃とした電解液中に浸漬した。まず、陽極酸化皮膜側を陽極とし、対極のカーボンとの間に直流電流を24Vの電圧で15秒間通電したのち、24Vの電圧で20秒間交流電解した。ついで、16Vの電圧で5分間交流電解を行なったところ、2枚のアルミニウム押出型材の4面ともにむらのない均一なブロンズ色の着色をえた。

硫酸ニッケル(6水化物) 25 g/l 35

8

硫酸マグネシウム(7水化物)	15 g/l
硫酸アンモニウム	35 g/l
チオ硫酸アンモニウム	1.0 g/l
ホウ酸	20 g/l
p H	5.6

上記着色皮膜を実施例1と同様に封孔処理したものは、ウェザーメータによる3000時間の促進耐候性試験、200℃における2時間の加熱試験およびキヤス試験において実施例1のものと同様の結果を示した。

#### 比較例 1

実施例1と同様の方法でアルミニウム押出型材 A-6063S (長さ150mm、幅70mm、厚さ1.3mm) を陽極酸化して、その表面に約12ミクロンの陽極酸化皮膜を形成させた。これを流水中で12時間水洗したのち、実施例1と同様の装置に同液組成の液を入れ液温20℃とした電解液中に浸漬して12.5Vの電圧で6分間交流電解を行なったところ、アルミニウム押出型材はブロンズ色に着色されたが、対極面が濃く非対極面が全体に淡く着色され、実施例1の着色の付廻り性との差が明らかである。

#### 比較例 2

実施例3と同様の方法でアルミニウム押出型材 A-6063S (長さ150mm、幅70mm、厚さ1.3mm) を陽極酸化して、その表面に約12ミクロンの陽極酸化皮膜を形成させた。これを流水中で12時間水洗したのち、実施例3と同様の装置に同液組成の液を入れ液温20℃とした電解液中に浸漬して18Vの電圧で5分間交流電解を行なったところ、濃ブロンズ色に着色されたが、対極面に比し非対極面が著しく淡く、中央部に行くにしたがい一層淡く着色され、実施例3の着色の付廻り性との差が明らかである。